

Üzüm Sapından Hazırlanan Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Ni(II)'nin Giderimi

Ramazan ORHAN^{1,*}, Mehmet ERDEM²

¹ Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 23279 Elazığ

² Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 23279 Elazığ

*rorhan@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 07.11.2016; Kabul/Accepted: 01.03.2017)

Özet

Bu çalışmada, üzüm sapından hazırlanan yeni bir aktif karbon ile sabit yataklı kolonda sulu çözeltilerden Ni(II) adsorpsiyonu incelendi. Ni(II) giderimi üzerine akış hızı, pH ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerinin etkisi araştırıldı. Aktif karbon üzerine Ni(II) adsorpsiyonunun pH'ya bağımlı olduğu bulundu. 20 mg/L başlangıç Ni(II) konsantrasyonu için 25°C sıcaklıkta yapılan deneylerde; en yüksek giderim veriminin (% 92.3) pH 4 ve 2 mL/dk akış hızında elde edildiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sabit Yataklı Kolon, Adsorpsiyon, Ağır Metal İyonları, Aktif Karbon

Ni(II) Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Grape Stalk

Abstract

In this study; the adsorption of Ni(II) from aqueous solution by a novel activated carbon prepared from grape stalk was investigated in a fixed-bed column. The effect of selected operating parameters such as flow rate, pH and initial metal concentration on the Ni(II) removal were studied. It has been determined that the adsorption of Ni(II) onto activated carbon is pH dependent. The maximum adsorption yield (92.35 %) was obtained by using the activated carbon at the conditions of pH 4, flow rate of 2 mL/min for the initial Ni(II) concentration of 20 mg/L at 25°C.

Keywords: Fixed Bed Column, Adsorption, Heavy Metal Ions, Activated Carbon

1. Giriş

Ağır metal iyonlarının sulara sebep olduğu kirlilik çevresel sorunların en önemlilerinden biridir. Bu kirlilik önemli ölçüde küresel endişeye sebep olan hızlı sanayileşmeden kaynaklanmaktadır. Yaygın kullanımları nedeniyle birçok endüstriden deşarj edilen sulu atıklar, gerek çeşitli organik kirleticileri ve gerekse de çözülmüş ağır metalleri içerirler [1, 2]. Bu kirleticilerden ağır metallerin (özellikle Cu, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, As, Zn gibi) düşük konsantrasyonları bile canlılar üzerinde olumsuz ve toksik etkiye sahiptir [3, 4]. Bu nedenle çevresel ortamlarda bulunmaları arzu edilmez.

Ağır metallere biri olan ve deri, metal kaplama, çimento, fotoğraf ve boya endüstrisi [5, 6] gibi endüstriyel alanlarda yaygın kullanımı nedeniyle sulara ve çevresel ortamlara geçen

nikel de önemli bir çevre kirleticisidir. Sulu ortamlarda Ni(II) iyonları şeklinde bulunan nikelin insanlarda; baş ağrısı, baş dönmesi ve sinir sisteminin zarar görmesine zamanla akciğer, bağırsak, deri gibi dokularda birikerek de kansere sebep olduğu belirtilmiştir [7]. Bu toksik etkiler nedeniyle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Ülkemiz İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte içme suyunda Ni(II) iyonları için müsaade edilen limitler sırasıyla 10 µg/L ve 20 µg/L ile sınırlandırılmıştır [8, 9].

Sulu ortamdan toksik metal iyonlarının giderimi için kimyasal çöktürme, elektrokimyasal indirgeme, iyon değişimi, ters osmoz, ultra filtrasyon, membran ayırma ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler yaygın bir şekilde uygulanmaktadır [10, 11]. Bu geleneksel teknolojiler arasında, adsorpsiyon prosesi yüksek

adsorpsiyon kapasitesi, kolay kullanımı, düşük işletme maliyeti ve çevre dostu özellikleri nedeniyle sulardan kirleticilerin gideriminde umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon proseslerinde aktif karbonlar geniş yüzey alanları ve büyük gözenek hacimleri nedeniyle en yaygın kullanılan adsorbentlerdir [12]. Nispeten pahalı olmaları yaygın kullanımları önündeki tek engel olarak görülmektedir. Bu nedenle günümüzde ucuz ve bol bulunan ligno-selülozik materyallerden aktif karbon üretimi ve çeşitli kirleticileri gidermedeki performansları yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu çalışmada; yaygın üretimi ve şarap endüstrisinin de bir atığı olan üzüm saplarından kimyasal aktivasyonla üretilmiş olan yeni bir aktif karbon kullanılarak sulu ortamlardan Ni(II) giderim performansı araştırılmıştır.

Adsorpsiyon prosesleri ya kesikli ya da genellikle sabit yataklı sistemlerde sürekli akışla incelenir veya uygulanırlar. Bunlardan sabit yataklı kolon sistemleri sürekli akış nedeni ile rejenerasyon döngüsünün çalışmasına izin verir ve uygun bir çözücü kullanılarak adsorbent daha kolay rejenere edilebilir [13]. Bu nedenle daha yaygın uygulama alanı bulurlar.

Yukarıdaki bilgiler ışığında yapılan bu çalışmada; üzüm sapından hazırlanmış bir aktif karbon kullanılarak, sulu çözeltilerden Ni(II) adsorpsiyonu üzerine; akış hızı, pH ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi sabit yataklı bir kolon sisteminde incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyaller

Çalışmada; üzüm sapından hazırlanmış ve özellikleri Tablo 1'de verilmiş olan aktif karbon adsorbent olarak kullanılmıştır [14]. Ni(II) çözeltileri ise analitik saflıktaki $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzundan hazırlanmıştır. Bu amaçla önce 1000 mg/L konsantrasyonunda standart stok Ni(II) çözeltisi hazırlanmış ve çalışma çözeltileri bu çözeltinin uygun oranda seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Çözelti pH'sı ayarlamasında 0.1 M HNO_3 ve 0.1 M $NaOH$ çözeltileri kullanılmıştır.

Tablo 1. Bu deneyde kullanılan aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri [14]

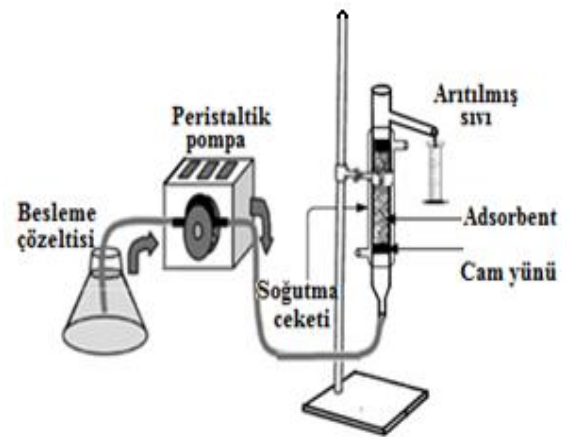
Özellik	Değer
Kül, %	1.47
BET yüzey alanı, m^2/g	1411.75
Toplam gözenek hacmi, cm^3/g	0.7232
Ortalama gözenek çapı, Å	20.491
pH_{zpc}	2.84

2.2 Metot

2.2.1 Sabit yataklı kolon ve örnek toplama

Sabit yatak çalışmaları $25^\circ C$ sıcaklıkta 0.8 cm iç çap ve 22 cm uzunluğundaki soğutma ceketli cam kolonda gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Aktif karbon, alt ve üst kısımdan cam yünü ile destekli bir şekilde kolona yerleştirilmiştir. Ni(II) çözeltisinin 20 - 80 mg/L konsantrasyonundaki çözeltisi kolona alt kısımdan Watson Marlow 205S marka peristaltik pompa ile istenilen akış hızında (1-4 mL/dk) breakthrough eğrisi oluşturulana kadar beslenmiş ve daha sonra kolonun üst kısmından numuler alınarak analiz edilmiştir.

Çözelti pH'ları Adwa 1030 Model pH metre ile, Ni(II) analizleri ise Perkin Elmer AAnalyst 800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 1. Deney düzeneği

2.2.2 Kolon veri analizi

Adsorpsiyon kolonunun cevabını belirlemek üzere breakthrough eğrilerinin zamana ve hacime karşı görünümü ve şekli önemli faktörlerdir [15]. Breakthrough eğrileri aynı zamanda sabit yataklı kolonun performansını göstermektedir. Breakthrough noktası kolondan dışarı çıkan çözelti konsantrasyonunun (C_e) kolona girişteki çözelti konsantrasyonunun (C_o) yaklaşık % 5-10 olduğu noktadır.

Kolon çalışmalarındaki ana amaç; önceden belirlenen kirletici konsantrasyonuna ulaşıncaya kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarındaki servis zamanını veya verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini tahmin edebilmektedir [16]. Kolon çalışmalarında özellikle akış hızı, besleme çözeltisi konsantrasyonu, yatak yüksekliği gibi değişkenlerin adsorpsiyon proseslerini nasıl etkilediği araştırılmaktadır [17]. Kırılma eğrisi, verilen yatak yüksekliği için, çıkış hacmi veya zamanın fonksiyonu olarak C_e/C_o değişimi olarak tanımlanır. Çıkış hacmi (V_{eff}) Eşitlik (1)'den hesaplanır:

$$V_{eff} = Q * t_{toplam} \quad (1)$$

Burada; Q ve t_{toplam} sırası ile hacimsel akış hızı (mL/dk) ve toplam akış zamanıdır (dk). Verilen besleme konsantrasyonu ve akış hızı için kolonda toplam adsorplanan metal miktarı (q_{top} ; mg) Eşitlik (2)'den hesaplanır:

$$q_{top} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{toplam}} C_{ad} dt \quad (2)$$

Kolona gönderilen kirletici miktarı (m_{top}) ise Eşitlik (3)'teki bağıntı ile bulunur.

$$m_{top} = \frac{C_o Q t_{top}}{1000} \quad (3)$$

Akış hacmine göre kirleticinin ayrılma yüzdesi yani kolon performansı, toplam adsorbe edilen adsorban miktarının kolona gönderilen adsorban miktarına oranından Eşitlik (4) yardımı ile bulunur.

$$\% \text{Giderim} = \frac{q_{top}}{m_{top}} \times 100 = \left(1 - \frac{C_e}{C_o}\right) \times 100 \quad (4)$$

Kolon dengeye ulaştığında uzaklaştırılan adsorban miktarı (maximum kolon kapasitesi) q_{denge} Eşitlik (5)'deki bağıntı ile hesaplanır.

$$q_{denge} = \frac{q_{total}}{X} \quad (5)$$

Burada; X gram olarak adsorbent miktarıdır.

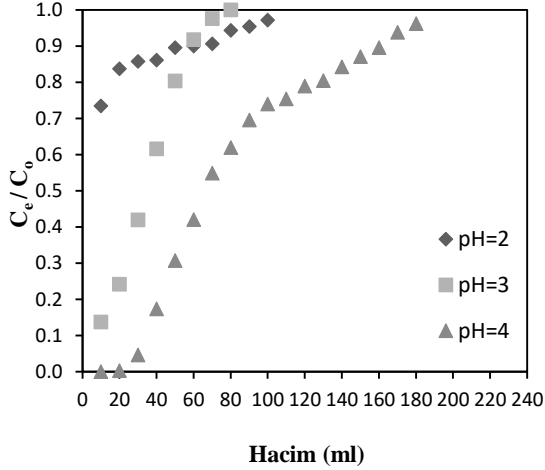
3. Sonuçlar

3.1. pH'in etkisi

Üzüm sapından hazırlanmış aktif karbon kullanılarak sabit yataklı kolonda Ni(II) iyonunun adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi; pH'sı 2-4 arasında değişen 20 mg/L Ni(II) iyonu konsantrasyonuna sahip çözeltilerde, 3 ml/dk akış hızında ve 25°C sıcaklığında incelenmiştir.

pH sulu ortamlardan kirleticilerin adsorpsiyonunda önemli bir parametredir ve kirleticinin giderim verimi; ortam pH'sına, kirleticinin molekül yapısına ve adsorbent yüzey özelliklerine önemli oranda bağlıdır. Anyonik kirleticiler daha çok asidik, katyonikler bazik ortamlarda daha etkin giderilirken, molekül yapıli kirleticiler de polariteye bağlı olarak moleküler yönelim göstererek daha geniş bir pH aralığında giderilebilmektedirler. Çalışmada, adsorbent olarak pH_{zpc} değeri 2.84 olan yeni bir aktif karbon [14] kullanılarak sulu ortamlardan Ni(II) iyonlarının giderilmesi amaçlanmıştır. Giderim mekanizmasının bir adsorpsiyonla gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek için Ni(II) iyonunun çökme pH'sının altında çalışmanın zorunlu olduğu ve bu nedenle de başlangıç 20 mg/L için pH 5'in altında çalışmak gerekliliği zorunlu olmuştur. Ayrıca nikel içerikli metal kaplama atıksularının yaklaşık 2 civarında olan pH değeri de dikkate alınarak, deneyler 2-4 arasındaki pH'larda yapılmıştır. Şekil 2 pH'ya bağlı Ni(II) iyonu giderim sonuçlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan çözelti pH'sına bağlı olarak giderim verimleri de artmakta ve kırılma noktasına erişim süreleri de uzamaktadır. pH 2'de ilk anlardan itibaren etkin giderim verimlerinin elde edilemediği ve 100. dakikada kolon çıkış Ni(II) iyonu

konsantrasyonunun hemen hemen başlangıç değerlerine ulaştığı görülmektedir. Ancak aynı şartlar için pH artışına bağlı olarak süreler de oldukça uzamaktadır. pH 3'ün üzerinde özellikle pH 4'ün nikel giderimi için çok daha uygun olduğu görülmektedir. pH_{zpc} değeri olan 2.84'ün üzerindeki pH'ların Ni(II) giderimi için daha uygun olması beklenen bir durumdur. Bu nedenle pH_{zpc} değeri, bulunan en uygun pH'yı da doğrulamaktadır. Artan pH ile pH_{zpc} değerinin üzerinde adsorbent yüzeyinin negatif yüklenmesi, pozitif yüklü katyonik nikel adsorpsiyonu için daha etkin olmaktadır. Bu sonuç itibarıyla üzüm sapından hazırlanmış aktif karbon kullanılarak sabit yataklı kolonda Ni(II) adsorpsiyonu için en uygun pH'nın 4 olduğu söylenebilir.

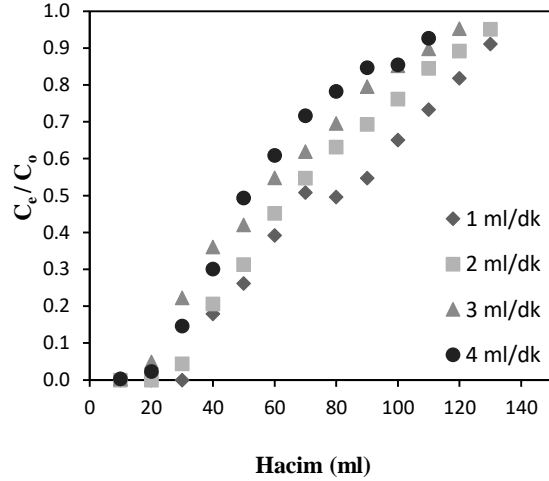


Şekil 2. Üzüm sapından hazırlanmış aktif karbonla sabit yataklı kolonda Ni(II) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $C_0=20\text{ mg/L}$, akış hızı=3 ml/dk)

3.2. Akış hızının etkisi

Aktif karbon üzerine sulu ortamlardan Ni(II) iyonunun giderimi üzerine akış hızının etkisi; pH'sı 4 olan 20 mg/L konsantrasyonundaki çözeltilerin 1, 2, 3 ve 4 ml/dk akış hızında kolondan geçirilmesiyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'de görülmektedir. Adsorpsiyonda rol oynayan yığın akış, difüzyon ve yüzeye tutunma gibi taşınım mekanizmaları dikkate alındığında; adsorbent ile giderimi amaçlanan kirleticinin temas süresinin uzamasının transferi hızlandıracağı beklenir. Bu nedenle, akış hızının düşük olması halinde,

adsorbent - Ni(II) temas süresi uzayacağından giderim verimlerinin artması gerekmektedir. Şekil 3'den görüldüğü gibi akış hızı artışına bağlı olarak kırılma noktaları daha erken gerçekleşmekte ve kolon daha kısa sürelerde doygunluğa erişmektedir. Bu durum yeterli temas sürelerinin sağlanmamış olmasından kaynaklanmaktadır. İncelenen akış hızlarına ait eğrilere bakıldığında; akış hızındaki düşüşlerin aralarında yaklaşık % 5-8 arasında değişen artışlara neden olduğu görülmektedir. Hemen hemen tüm şartlar için kolonun incelenen şartlarda yaklaşık F130 dk sonunda doygunluğa ulaştığı ve kolon çıkış akımlarının bu süre sonunda başlangıç derişiminin % 95'ine ulaştığı tespit edilmiştir. Akış hızı artışına bağlı olarak giderim verimlerinin düşmesine ilişkin benzer sonuçlar Malkoç ve Nuhoğlu (2006) tarafından da rapor edilmiştir [18].



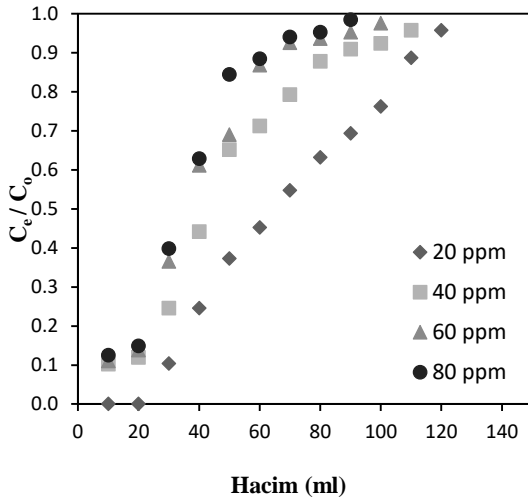
Şekil 3. Üzüm sapından hazırlanmış aktif karbonla sabit yataklı kolonda Ni(II) adsorpsiyonu üzerine akış hızının etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $C_0=20\text{ mg/L}$, pH=4)

İncelenen 1, 2, 3 ve 4 ml/dk akış hızları için kolonda toplam adsorbe edilen Ni(II) miktarlarının sırası ile 1.61, 1.35, 1.34 ve 0.94 mg olduğu hesaplanmıştır. Değerler karşılaştırıldığında 2 ile 3 ml/dk akış hızları arasında hemen hemen kayda değer fark olmadığı ve bu nedenle etkin temasın sağlandığı 2 ml/dk akış hızında çalışmanın avantajlı olacağı düşünülmüş ve diğer parametreler bu şartlarda incelenmiştir.

3.3. Başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun etkisi

Üzüm sapından hazırlanmış aktif karbonla sabit yataklı kolonda Ni(II) adsorpsiyonu üzerine başlangıç Ni(II) konsantrasyonunun etkisi; 20, 40, 60 ve 80 mg/L konsantrasyonu ve başlangıç pH'sı 4 olan çözeltilerin, 2 ml/dk akış hızında aktif karbon dolgululu kolondan geçirilmesiyle incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'de görülmektedir.

Şekil 4'deki eğrilerden de görüldüğü gibi konsantrasyon artışına bağlı olarak kolon daha kısa sürede doygunluğa ulaşmaktadır. Kolonda tutulan maksimum Ni(II) miktarı ise konsantrasyon artışıyla artarak 1.80, 2.28, 2.96 ve 3.35 mg/g olarak bulunmuştur. Benzer eğilime ilişkin sonuçlar literatürde de rapor edilmiştir [18, 19, 20]. Çalışmada amaç; 10 - 20



Şekil 4. Üzüm sapından hazırlanmış aktif karbonla sabit yataklı kolonda Ni(II) adsorpsiyonu üzerine başlangıç nikel konsantrasyonunun etkisi (T=25°C, Akış hızı = 2 ml/dk, pH = 4)

mg/L konsantrasyonlarında nikel içeren metal kaplama atık suları için mevcut aktif karbonun performansını incelemek olduğundan, yüksek konsantrasyonlar için kolonun ayrıca optimize edilmesi gerektiği söylenebilir.

4. Tartışma

Sabit yataklı kolonda üzüm sapından hazırlanmış aktif karbon ile sulu çözeltilerden 20

mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip Ni(II)'nin; pH 4 ve 2 ml/dk akış hızında etkin bir şekilde giderildiği tespit edilmiştir. Bu nedenle üzüm sapından hazırlanmış olan aktif karbonun atıksulardan nikel giderimi için potansiyel bir adsorbent olduğu söylenebilir.

5. Kaynaklar

1. Keng, P.S., Lee, S.-L., Ha, S.T., Hung, Y.T., Ong, S.T. (2013). Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials. *Environ. Chem. Lett.*, **12**, 15-25.
2. Yadav, S., Srivastava, V., Banerjee, S., Gode, F., Sharma, Y.C. (2013). Studies on the removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified riverbed sand. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20** (1), 558-567.
3. Sigword EA, Smith SB. (1972). Adsorption of Inorganic Compounds by Activated Carbon. *Journal AWWA*, 386-391.
4. Çokadar H, İleri R, Artır R, İzgi B. (2001). Kinetic and removal of Zinc (II) ions from aqueous medium by granular activated carbon. *Çevre Bilim & Teknoloji*, **2**, 15-22.
5. Adedirin, O., Adamu, U., Eddy, O. (2011). Biosorption of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution onto *Bacillus subtilis* immobilised in Agarose gel. *Der Chem. Sinica*, **2** (5), 173-188.
6. Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C. (2001). Adsorption of Ni (II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from coir pith. *Sep. Purif. Technol.*, **24** (3), 497-505.
7. Singh R.S., Singh V.K., Tiawari P.N., Singh U.N., Sharma Y.C. (2009). An Economic Removal of Ni (II) from Aqueous Solutions Using an Indigenous Adsorbent. *The Open Environmental Engineering Journal* **2**, 30-36.
8. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete Tarihi: 17.02.2005 Resmi Gazete Sayısı: 25730
9. WHO (2005) Nickel in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/05.08/55).
10. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P. (2008). Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent For Sequestering Heavy Metal Ions From Aqueous Solutions – A Review. *Bioresource Technology*, **99**, 6017-6027.
11. Wang J., Chen C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, **27**, 195-226.

12. Fotalan, C. M., Kan, C. C., Dalida, M. L. P., Pascua, C., Hsien, K. J., Wan, M. W. (2011). Nickel removal from aqueous solution in fixed bed using chitosan-coated bentonite, *Sustain. Environ. Res.*, **21(6)**, 361-367
13. Kratochvil, D., Volesky, B. (1998). Advances in biosorption of heavy metals, *Trends Biotechnol.*, **16**, 291–300.
14. Ozdemir I., Şahin M., Orhan R., Erdem M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel Processing Technology*, **125**, 200-206.
15. Kumar, U., Bandyopadhyay, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresour. Technol.*, **97 (1)**, 104–109.
16. Lehmann M., Zouboulis A.I., Matis K.A. (2001). Modelling the Sorption of Metals from Aqueous Solutions on Goethite Fixed-Beds, *Env. Pol.*, **113**, 121-128.
17. Ghorai S., Pant K.K. (2004). Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-Bed, *Chemical Engineering Journal*, **98**, **1-2**, 165-173.
18. Malkoç E., Nuhuğlu Y., (2006). Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, **B135**, 328–336.
19. Fotalan C.M., Kan C.C., Dalida M.L.P., Pascua C., Hsien K.J., Wan M.W. (2011). Nickel removal from aqueous solution in fixed bed using chitosan-coated bentonite, *Sustain. Environ. Res.*, **21(6)**, 361-367.
20. Sharma R., Singh B. (2013). Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed bed column, *Bioresource Technology* **146**, 519–524.